

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

55/68 ©Derwent

AN - 1985-213159 [35]

XA - C1985-092668

TI - Poly:tetra methylene glycol type **urethane elastomer** - uses polyether diol prep'd. from poly tetra:methylene glycol, ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide as poly:ol component

DC - A25

PA - (ASAG) ASAHI GLASS CO LTD

NP - 2

NC - 1

PN - JP60135421 A 19850718 DW1985-35 6p *

AP: 1983JP-0242180 19831223

JP88052045 B 19881017 DW1988-45

PR - 1983JP-0242180 19831223

AB - JP60135421 A

Polyurethane elastomers are prep'd. from a high molecular polyol component, a chain extender and a polyisocyanate. At least part of the high molecular polyol component is a **polyether diol with a M.Wt of about 1200 to 6000** prep'd. by adding, to a polyoxytetramethylene glycol with a mol. wt. not smaller than about 300, ethylene oxide and, propylene oxide and/or butylene oxide, in that order, or a mixt. of these monomers. The **proportion of oxytetramethylene units in the polyether diol is about 5 to 80 wt.% and the wt. ratio of oxyethylene units to oxypropylene and/or oxybutylene units is 40/60 to 90/10**. Specifically claimed is the case in which polyether diol is a product prep'd. by adding a mixt. of ethylene oxide and propylene oxide to a polytetramethylene glycol with a mol. wt. not smaller than about 500, and contg. 20 to 70 wt.% of oxytetramethylene units, the wt. ratio of oxyethylene units to oxypropylene units being 50/50 to 85/15.

USE/ADVANTAGE - Polyoxytetramethylene -glycol-based polyurethanes show better mechanical properties (partic. in tensile strength and abrasion resistance) than polyurethanes derived from other types of polyoxyalkylene glycols (e.g., polypropylene glycol), but suffer from poor transparency. Modification of polyoxytetramethylene glycol with other types of alkylene oxides avoids this trouble, making this type of polyurethane suitable as interlayer of laminated glass and similar uses.

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月18日

C 08 G 18/48

CHQ

7019-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタン系エラストマーの製造方法

⑯ 特 願 昭58-242180

⑰ 出 願 昭58(1983)12月23日

⑱ 発 明 者 小 沢 茂 幸 横浜市戸塚区原宿町121-15
 ⑱ 発 明 者 国 井 宜 明 横浜市緑区たちばな台2-3-41
 ⑱ 発 明 者 土 井 孝 夫 横浜市神奈川区栗田谷62
 ⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン系エラストマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 高分子量ポリオール、鎖伸長剤、およびポリイソシアネート化合物を必須原料としてポリウレタン系エラストマーを製造する方法において、高分子量ポリオールの少なくとも一部が分子量が少なくとも約300のポリオキシテトラメチレングリコールにエチレンオキシドとプロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドとを配合しておよび／または順次に付加して得られる分子量約1200～8000のポリエーテルジオールであり、該ポリエーテルジオールにおけるオキシテトラメチレン基含有量が約5～80重量%かつオキシエチレン基／(オキシプロピレン基および／またはオキシブチレン基)の重量比が約40/60～90/10であることを特徴とするポリウレタン系エラ

ストマーの製造方法。

2. ポリエーテルジオールが分子量約500以上のポリオキシテトラメチレングリコールにエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物を付加して得られ、オキシテトラメチレン基含有量20～70重量%、オキシエチレン基／オキシプロピレン基の重量比50/50～85/15のポリエーテルジオールであることを特徴とする特許請求の範囲第1項の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン系エラストマーの製造方法に関するものであり、特に特定の高分子量ジオールを使用したポリウレタン系エラストマーの製造方法に関するものである。

高分子量ジオール、鎖伸長剤、およびポリイソシアネート化合物を必須原料とし触媒等の存在下にプレポリマー法、セミプレポリマー法、ワンショット法等で反応させてポリウレタン系エラストマーを製造する方法において、高分子量ポリオールとしてポリオキシテトラメチレン

グリコールが使用されることが少ない。ポリオキシテトラメチレングリコールはポリオキシプロピレングリコールなどのアルキレンオキシド付加重合系のポリエーテルポリオールに比較して物理的性質の優れたポリウレタン系エラストマーが得られ、特に抗張力や耐摩耗性に優れたポリウレタン系エラストマーが得られる点が特徴とされている。しかし、ポリオキシテトラメチレングリコールを使用して得られるポリウレタン系エラストマーは隅りを生じ易く透明性を要求される用途のポリウレタン系エラストマーとしては適していないものである。たとえば合せガラスの中間層やバイレイヤーガラスのバイレイヤー層としてのポリウレタン系エラストマーに適用するには透明性の面で不適当であった。又、ポリオキシテトラメチレングリコールは硬化点が高くポリウレタン系エラストマー製造の際、顔料伸長剤やポリイソシアネート化合物と均一に混合することが容易でなかった。勿論ポリオキシテトラメチレングリコールはポリオ

キシプロピレングリコールなどのアルキレンオキシドを原料とするポリエーテルポリオールに比較して高価であり広範囲に使用されるには経済性が不充分であった。

本発明者はポリオキシテトラメチレングリコールをアルキレンオキシドで変性して上記問題点の解決を検討した。ポリオキシテトラメチレングリコールの原料であるテトラヒドロフランとエチレンオキシドなどのアルキレンオキシドをランダムに共重合させて得られるポリエーテルポリオールは公知である。しかし、たとえばテトラヒドロフランとエチレンオキシドの共重合体からなるポリエーテルジオールの場合、オキシエチレン基の割合が高いとポリウレタン系エラストマーの吸水性が高くなり耐水性も低くなるとともにポリエーテルジオールの硬化点もほとんど低下せず、オキシエチレン基の割合が低いとポリオキシプロピレングリコールと大差のないものとなって上記問題点はいずれも解決されない。また、テトラヒドロフランとプロピ

レンオキシドの共重合体の場合はポリウレタン系エラストマーの類似の強度或いは耐摩耗性が大幅に低下する。また、テトラヒドロフランとアルキレンオキシドの共重合を行なうには触媒等のいまだ充分に解決されていない問題があり、その製造も容易ではなかった。

本発明者はポリオキシテトラメチレングリコールにアルキレンオキシドを付加する方法により容易に両者のブロック状コポリマーを製造するとともに、アルキレンオキシドとしてエチレンオキシドと他のアルキレンオキシドを特定割合で併用することにより、優れた特性を有するポリウレタン系エラストマーが得られることを見出した。ここにいう他のアルキレンオキシドとはプロピレンオキシドとブチレンオキシドであり、両者を併用することもできる。本発明における特定のポリエーテルジオールは高分子量ポリオールとして単独で使用する優れたポリウレタン系エラストマーを製造しうるものであるが、他の高分子量ポリオールと併用して使用

することもできる。特にこの特定のポリエーテルジオールは従来のポリオキシテトラメチレングリコールを使用しては得られなかった透明なポリウレタン系エラストマーを必要とする積層安全ガラスなどの用途に適したものであり、また従来ポリオキシテトラメチレングリコールが使用されていた優れた物理的特性を有するポリオキシプロピレングリコールの用途分野にポリオキシテトラメチレングリコールに代えて使用するに適したものである。

本発明はこの特定のポリエーテルジオールを使用するポリウレタン系エラストマーの製造方法を要旨とするものであり、即ち、

高分子量ポリオール、顔料伸長剤、およびポリイソシアネート化合物を必須原料としてポリウレタン系エラストマーを製造する方法において、高分子量ポリオールの少なくとも一部が分子量が少なくとも約300のポリオキシテトラメチレングリコールにエチレンオキシドとプロピレンオキシドおよび/またはブチ

レンオキシドとを混合しておよび／または順次に付加して得られる分子量の1200～8000のポリエーテルジオールであり、該ポリエーテルジオールにおけるオキシテトラメチレン基含有量が約5～80重量%かつオキシエチレン基／（オキシプロピレン基および／またはオキシブチレン基）の重量比が約40/60～80/10であることを特徴とするポリウレタン系エラストマーの製造方法。

である。

本発明におけるポリエーテルジオールはあらかじめ製造されたポリオキシテトラメチレングリコールにアルカリ触媒などの触媒の存在下アルキレンオキシドを反応させて製造される。アルキレンオキシドとしてエチレンオキシドとプロピレンオキシドあるいはブチレンオキシドとが使用され、特にエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの使用が好ましい。ブチレンオキシドとしては特に1,2-ブチレンオキシドが好ましいが、2,3-ブチレンオキシドも使用しうる。

させることもできる。最も好ましい方法は、ポリオキシテトラメチレングリコールにエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物を反応させる方法である。アルキレンオキシド付加反応の対象となるポリオキシテトラメチレングリコールの分子量は少なくとも300である必要があり、これ以下であると得られるポリウレタン系エラストマーの抗張力や耐摩耗性は満足しうるものとはならない。同じ理由で、アルキレンオキシドを付加して得られるポリエーテルジオール中のオキシテトラメチレン基の割合が5重量%以下であると良好なポリウレタン系エラストマーは得られない。ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量は好ましくは500以上であり、特に800～2500であることが好ましい。またポリエーテルジオール中のオキシテトラメチレン基の割合は少なくとも20重量%以上、に30重量%であることが好ましい。一方オキシテトラメチレン基の割合が80重量%を超えると透明なポリウレタン系エラストマーが得られ

また、プロピレンオキシドとブチレンオキシドは混合して併用することができ、またエチレンオキシドとプロピレンオキシドとともにブチレンオキシドを順次に反応させることもできる。以下、エチレンオキシドと他のアルキレンオキシドとの組み合わせの代表としてエチレンオキシドとプロピレンオキシドの組み合わせを代表例に説明するが、プロピレンオキシドの一部ないし全部をブチレンオキシドに代えることができる。

ポリオキシテトラメチレングリコールにエチレンオキシドとプロピレンオキシドを反応させる場合、両アルキレンオキシドを混合して反応させることも順次に反応させることもできる。順次に反応させる場合、いずれのアルキレンオキシドを最初に反応させてもよい。また、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとをさらに多数回に分けて順次に反応させることも、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物と両ポリオールを少なくとも一方とを順次に反応

く、またポリエーテルジオールの凝固点も同一分子量のポリオキシテトラメチレングリコールに近い高いものとなる。より好ましいオキシテトラメチレン基の割合70は重量%以下、特に85重量%以下である。

エチレンオキシドとプロピレンオキシドの付加反応により生じるオキシエチレン基とオキシプロピレン基とのポリエーテルジオールにおける割合は、両者の重量比で変換して、オキシエチレン基／オキシプロピレン基が40/60～80/10であることが必要である。オキシエチレン基の割合がこれよりも低いと得られるポリウレタン系エラストマーの抗張力や耐摩耗性が低下する傾向が著しく、またオキシエチレン基の割合がこれよりも高いと吸水性が高くかつ耐水性が低くなるとともに、ポリエーテルジオールの凝固点も高いものとなる。より好ましい両者の重量比はオキシエチレン基／オキシプロピレン基の割合が50/50～85/15となる範囲である。

本発明におけるポリエーテルジオールの分子

量は約1200~8000であり、特に約1800~4000、特に約1800~3000であることが好ましい。このポリエーテルジオールはポリウレタン系エラストマーの原料である高分子量ポリオールと併用して単独で使用しうる。また、他の高分子量ポリオールと併用して使用することもでき、その場合の全高分子量ポリオール中のこのポリエーテルジオールの割合は少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも40重量%であることが好ましい。他の高分子量ポリオールとしてはポリオキシアルキレンポリオールやポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、水酸基を2以上有するポリジエンなどの炭化水素系ポリオールがある。特に好ましい併用しうる高分子量ポリオールはポリエステルジオールとポリカーボネートジオールであり、それらの分子量は少なくとも800、特に1200~8000であることが好ましい。

顔延長剤としては、多価アルコール、アルカ

ノールアミン、ポリアミンその他の2価以上の低分子量活性水素化合物が使用される。たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、N-アルキルジアルカノールアミン、ジアルカノールアミン、トリアルカノールアミン、芳香族ジアミン、ハロゲン含有芳香族ジアミンなどがある。特に、2価のアルコールと芳香族ジアミン類が適当である。

ポリイソシアネート化合物としては特に低黄変性ジイソシアネートが透明なポリウレタン系エラストマーの製造の面で好ましい。低黄変性ジイソシアネートとは芳香族にイソシアネート基を有しないジイソシアネート化合物であり、たとえばキシレンジイソシアネートも含まれる。好ましい低黄変性ジイソシアネートは脂環族あるいは脂肪族ジイソシアネートであり、たとえばメチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチ

レンジイソシアネートなどがある。積層安全ガラス用のポリウレタン系エラストマー以外の用途ではより一般的な芳香族ポリイソシアネートを使用でき、たとえばジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどがある。これらポリイソシアネート化合物は変性体であってもよく、たとえばプレポリマー変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体などがある。

本発明においてポリウレタン系エラストマーは上記必須の3原料を反応させて得られるが、通常この反応は触媒の存在下に行なわれる。触媒としては、有機スズ化合物などの有機金属化合物や第3級アミンなどのアミン系触媒が使用される。触媒以外に、任意の添加剤を使用することができ、たとえば紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、着色剤などがある。また、透明性を要求されない用途においては、充填剤、

増強剤なども使用できる。添加剤はこれらに限られるものではなく、目的に応じて種々の添加剤を添加しうる。

合成例-1

5L容のステンレス製耐圧オートクレーブ中に分子量1000のポリオキシテトラメチレングリコール(日本ポリウレタン製、PTG-200)2000g、48%苛性カリ水溶液25gを窒素雰囲気下に投入した。これを120℃に昇温し、水分を減圧下留去した。続いて、プロピレンオキシドとエチレンオキシドの重量比で40/80の混合物2250gを温度120℃に維持しながら2時間かけて投入した。更に120℃にて1時間保持し、未反応のオキシド混合物を減圧下留去した。ケイ酸マグネシウムを添加し触媒を吸着させ、濾過、乾燥して製品を得た。得られたポリオールの水酸基価は57.10gKOH/gの棕色液状であった。

合成例2~7、比較合成例1~2

合成例-1と同様にして種々のポリオキシテトラメチレングリコール及びオキシドの組合せ

で反応させた結果を表1に示す。表1の結果からわかるように、適当な範囲のPO又はBO/EO比とオキシテトラメチレン基含量の組成から合成したポリオールはその凝固点が同分子量のポリオキシテトラメチレングリコール或いはポリオキシテトラメチレングリコールにEOのみを付加反応させたポリオールと比較して低下していることがわかる。

実施例1～5、比較合成例1～3

合成例1～5、比較合成例1～2で合成したポリオール及び市販のポリオキシテトラメチレングリコール(PTG500)100部に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(HDI)77.8部を加え、80℃にて密着中で攪拌しながら3時間保持し、プレポリマーを得た。70℃に調整した上記プレポリマーに、1,4-ブタンジオール22.2部を加え、攪拌しながら減圧下脱泡し、80℃にて铸型に流し込み、120℃で18時間硬化させた。得られたポリウレタンエラストマーシートを25℃、湿度50%の条件にて7日間熟成した

後、各種物性を測定した。得られた結果を表-2に示す。

表2の結果より、実施例1～5のエラストマーの物性は機械的強度、耐摩耗性、吸水率のバランスにすぐれていることがわかる。即ち比較例1は吸水率は低い但し機械的強度が劣り、比較例2は吸水率が著しく高い。

実施例6、比較例4

合成例2、及びPTG500(日本ポリウレタン製ポリオキシテトラメチレングリコール)100部に、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)79部を加え、80℃にて密着中で攪拌しながら3時間保持しプレポリマーを合成した。

70℃に上記プレポリマーを調整したものに1,4-ブタンジオール21部を加え、前記実施例と同様にしてウレタンエラストマーを製造した。得られた結果を表-3に示す。

表-3から、本発明による合成ポリオール(合成例2)を使用したウレタンエラストマー

は透明で、更に機械的強度も市販のポリオキシテトラメチレングリコールとほぼ同等であることがわかる。

表-1 合成ポリオールの物性

例	ポリオキシテトラメチレングリコール(PTG)	オキシドの量	オキシドの組成(重量比)	合成ポリオール中のオキシドの量(重量%)	凝固点(℃)
合成例1	PTG-200	1000	PO/EO (40/60)	47	57.1
合成例2	+	+	PO/EO (20/80)	48	56.3
合成例3	+	+	BO/EO (40/60)	47	56.6
合成例4	+	+	BO/EO (20/80)	48	55.4
合成例5	PTG-100	800	PO/EO (30/70)	40	55.5
合成例6	PTG-500	2000	PO/EO (40/60)	65	37.6
合成例7	+	+	PO/EO (30/70)	67	38.1
比較合成例1	PTG-200	1000	PO/EO (100/0)	46	56.8
比較合成例2	+	+	PO/EO (0/100)	47	58.4

表-2 物性

例	PTG-200	PTG-500	PTG-100	PTG-500	PTG-100	PTG-500
機械的強度(MPa)	13	28	33	55.2	55.2	55.2
耐摩耗性(mm³/100g)	13	28	33	55.2	55.2	55.2
吸水率(%)	13	28	33	55.2	55.2	55.2

表-3 エラストマーの物性

		実施例 6	比較例 4
ポリオール		合成例 2	PTG500
エラストマーの透明性		透明	白濁
エラストマーの物性	硬度 Shore D	47	64
	抗張力 (kg/cm ²)	618	621
	伸び (%)	438	481
	引張強さ (kg/cm ²)	137	112

表-2 エラストマーの物性

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリオール		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 1	合成例 2	PTG500
エラストマーの物性	硬度 Shore D	60	58	61	59	58	60	56	63
	抗張力 (kg/cm ²)	625	711	649	699	680	520	719	720
	伸び (%)	440	481	479	465	491	530	472	486
	引張強さ (kg/cm ²)	193	188	184	190	191	160	179	180
ポリマーの物性		51	45	49	46	56	101	44	43
吸水率 (%)		2.0	2.5	1.8	2.0	2.4	1.7	4.6	1.5

注) a) テーパー式、荷重1000gまでの摩耗量
b) エラストマーを50°×100mmの条件に1日放置したのちの重量増加